

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

009056246

WPI Acc No: 1992-183637/199222

Aq. dispersion of gelled particulate fluoro-resin - useful as protection film for hardened alkaline inorganic substance

Patent Assignee: DAINIPPON INK & CHEM KK (DNIN ); DAINIPPON INK & CHEM INC

(DNIN )

Inventor: DEGUCHI Y; GOTO T; KUWAMURA S; YOSHINO F

Number of Countries: 003 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9207886	A1	19920514	WO 91JP1483	A	19911030	199222 B
DE 4192711	T	19921210	DE 4192711	A	19911030	199251
			WO 91JP1483	A	19911030	
JP 5032729	A	19930209	JP 91279669	A	19911025	199311
US 5616645	A	19970401	US 92859736	A	19920615	199719
			US 94272612	A	19940711	

Priority Applications (No Type Date): JP 9161762 A 19910326; JP 90292466 A 19901030; JP 90408018 A 19901227

Cited Patents: JP 47010635; JP 49051343; JP 62084137; US 3752796; US 3830770; US 4886862

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 9207886 A1 J 34 C08F-214/18

Designated States (National): DE US

DE 4192711 T 34 C08F-214/18 Based on patent WO 9207886

JP 5032729 A 12 C08F-214/18

US 5616645 A 11 C08L-027/12 Cont of application US 92859736

Abstract (Basic): WO 9207886 A

An aq. dispersion of gelled particulate fluororesin comprises gelled particles of fluororesin having a gelation degree of 20-100wt.%. .

Pref. the fluororesin is obtd. by polymerising a monomer contg. F and a crosslinkable monomer comprising a mixt. of another monomer (i) and one of hexadiene, octadiene, decadiene, tetradeca diene, 2-methyl-octadiene and decatriene in an aq. medium in the presence of an emulsifying agent. The fluororesin can also be obtd. by polymerising, in an aq. medium, a monomer contg. F with another monomer (i) and a crosslinkable monomer contg. a hydrolysable silyl gp. in the presence of an emulsifier. The monomer contg. the hydrolysable silyl gp. can be vinyl-tri-ethoxysilane, gamma-(meth)acryloxypropyl trimethoxysilane, etc.. The monomer (i) can be ethylene, or a carboxylic acid vinyl ester contg. a branched or straight 5-C cycloalkyl gp.. The aq. dispersion of gelled particulate fluororesin is obtd. by polymerisation of fluoroolefin (40-60wt.%), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (5-20wt.%), carboxylic acid vinylester monomer (30-50wt.%), a monomer contg. an acid gp. (0.5-3wt.%) and a crosslinkable monomer (0.1-2wt.%). The fluoroolefin can be C<sub>2</sub>ClF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CHF, or C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>. The acid contg. monomer can be itaconic acid and/or crotonic acid. The emulsifier can be a substd. alkyl (benzyl) sulphonic acid salt, and/or a vinyl sulphonic or

polyoxyethylene (substd.) alkyl(phenyl) ether. The particulate size of the gelled particulate fluororesin is 0.02-0.5 microns.

USE/ADVANTAGE - The dispersion of fluororesin has good resistance against alkali, heat, chemicals and stains, and good weatherability. It also has excellent film-forming properties. Therefore it is useful as a protecting film for many purposes.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): US 5616645 A

An aqueous dispersion of particles of gelled fluoride resin prepared from a fluoro-olefin, other monomers and a crosslinking monomer, characterized in that the fluoride resin is obtained by mixing together and copolymerizing, in an aqueous medium and in the presence of an emulsifier, a fluoro-olefin, a second monomer, and, as a crosslinking monomer, a monomer containing a hydrolysable silyl group.

Dwg.0/0

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<b>(51) 国際特許分類 5</b> C08F 214/18, 14/18 C08L 27/12, C09D 127/12 C08F 2/22, C08J 3/03	A1	<b>(11) 国際公開番号</b> WO 92/07886
		<b>(43) 国際公開日</b> 1992年5月14日 (14.05.1992)
<b>(21) 国際出願番号</b> <b>(22) 国際出願日</b>	PCT/JP91/01483 1991年10月30日 (30. 10. 91)	<b>(81) 指定国</b> DE, US.
<b>(30) 優先権データ</b> 特願平2/292466 1990年10月30日 (30. 10. 90) JP 特願平2/408018 1990年12月27日 (27. 12. 90) JP 特願平3/61762 1991年3月26日 (26. 03. 91) JP		添付公開書類 国際調査報告書
<b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 大日本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK & CHEMICALS, INC.) [JP/JP] 〒174 東京都板橋区坂下3丁目35番58号 Tokyo, (JP) <b>(72) 発明者 : および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</b> 桑村 慎一 (KUWAMURA, Shin'ichi) [JP/JP] 〒635 奈良県北葛城郡広陵町周見中1-4-2-206 Nara, (JP) 出口 義信 (DEGUOHI, Yoshinobu) [JP/JP] 〒592 大阪府高石市千代田2-3-2-202 Osaka, (JP) 後藤 時夫 (GOTO, Tokio) [JP/JP] 〒592 大阪府高石市千代田2-3-2-205 Osaka, (JP) 吉野 文夫 (YOSHINO, Fumio) [JP/JP] 〒595 大阪府東大阪市尾井千原3-5-504 Osaka, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 志賀正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.) 〒104 東京都中央区八重洲2丁目1番5号 東京駅前ビル6階 Tokyo, (JP)		
<b>(54) Title : AQUEOUS DISPERSION OF GELLED PARTICULATE FLUORORESIN, PRODUCTION THEREOF, AND PROTECTION OF HARDENED ALKALINE INORGANIC SUBSTANCE</b>		
<b>(54) 発明の名称</b> ゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体、その製造方法およびこれを用いたアルカリ性無機硬化体の保護方法		
<b>(57) Abstract</b>		
A water-base coating resin which gives a coating excellent in an ability to block the leaching of an alkaline substance from a hardened alkaline inorganic substance and resistances to weathering, water, chemicals and staining, wherein fluororesin is used in the form of gelled minute particles.		

## (57) 要約

この発明は塗料用に好適なゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体、その製造方法およびこれを用いたアルカリ性無機硬化体の保護方法に関する。

本発明は、アルカリ性無機硬化体中のアルカリ性物質の浸出封鎖能と、耐候性、耐水性、耐薬品性ならびに耐汚染性などに非常に優れた皮膜を形成できる、極めて有用性の高い、被覆用水性樹脂を提供することを目的にする。

この発明はフッ素樹脂としてゲル化微粒子を用いることによって前記目的を達成した。

本発明は塗料分野に利用できる。

### 情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のハンプレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	ES	スペイン	ML	マリ
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	MN	モンゴル
BB	バルバドス	FR	フランス	MR	モーリタニア
BE	ベルギー	GA	ガボン	MW	マラウイ
BF	ブルキナ・ファソ	GI	ギニア	NL	オランダ
BG	ブルガリア	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	RO	ルーマニア
CA	カナダ	IT	イタリア	SD	スーダン
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	SE	スウェーデン
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SN	セネガル
CH	スイス	KR	大韓民国	SU*	ソビエト連邦
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	TD	チャード
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TG	トーゴ
CS	チェコスロバキア	LU	ルクセンブルグ	US	米国
DE	ドイツ	MC	モナコ		
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		

\*SUの指定はロシア連邦の指定としての効力を有する。しかし、その指定が旧ソビエト連邦のロシア連邦以外の他の国で効力を有するかは不明である。

-1-

## 明細書

ゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体、その製造方法およびこれを用いたアルカリ性無機硬化体の保護方法。

## 技術分野

本発明は、被覆用ゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体、その製造方法およびこれを用いたアルカリ性無機硬化体の保護方法に関するものである。

更に詳細には、特にアルカリ性無機硬化体からなる無機建材に被覆される、アルカリ物質の浸出防止能に優れ、しかも、耐候性、耐水性、耐アルカリ性ならびに耐汚染性などにも優れた皮膜を形成する特定の組成のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体、その製造方法およびこれを用いたアルカリ性無機硬化体の保護方法に関する。

## 背景技術

土木建築分野においては、コンクリート躯体、壁材または屋根材などのアルカリ性無機硬化体の表面を被覆することが行なわれる。この被覆の目的は、主として、基材に対し、耐薬品性、耐水性または耐候性などを付与することである。またこの被覆は、保護と美装という面も考慮されて行われる。

土木建築分野においては、水性の有機ポリマー・ベースの被覆材が、被覆処理が簡便であるという利点を有するため、頻繁に用いられている。

この種の有機ポリマー・ベースとしては、アクリル系やアクリルースチレン系共重合体のものが、従来求められていた要求水準に一応達しており、多用されている。

ところが、今日、建築外装材に用いられる被覆材には、最低で10年以上、さらには、半永久的な寿命が要求されるに及んでいる。

前記アクリル系やアクリルースチレン系共重合体の水性ポリマー

をトップコートに用いた場合には、短期間内での再塗装が必要であり、前記の要求を考慮すると耐候性に不満が残る。

一方、有機ポリマー・ベースとして、フルオロオレフィン共重合体も提供されている。このフルオロオレフィン共重合体は、高耐候性および高耐薬品性をもたらすバインダーとして公知のものであり、既に、有機溶剤溶液のものが市販されている。

しかしながら、このフルオロオレフィン共重合体は、有機溶剤を多量に含むものである処から、火災の危険性、有害性ならびに大気汚染などの面で社会的な問題にもなっている。

これに対して、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンまたは、ヘキサフルオロプロピレンなどのポリマー（フルオロオレフィン・ポリマー）を水に分散させた水性分散体を用いて被覆材を製造することが提案されている。しかしこのような水性分散体を用いた被覆材は、高温での焼付けが必要である。たとえば、特開昭57-38845号公報に開示されているフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体を用いた水性分散体は、その固有粘度 $[\eta]$ が0.1～0.5なる低分子量物であるにも拘らず、180～230℃という高温の焼付けが必要である。

このような高温焼付けを建築現場や、工場内の強制乾燥設備で行うことは事実上不可能である。従って前記水性分散体を用いて、常温で塗膜を形成させる必要のある建築用塗料や、強制乾燥に頼る工場塗装用塗料などを製造することは不適當である。

しかも、フルオロオレフィン単量体類は高価なものである処から、このフルオロオレフィン単量体類のみで構成した共重合体を使用した前記特開昭57-38845号公報の水性分散体は、経済上からも不利である。

ところで、特開昭61-261367号公報には、上述した諸々の問題点を解決できる組成物として、フルオロオレフィン、アルキルビニルエーテル、およびカルボン酸ビニルエステルから構成され

る乳化共重合体ベースの塗料用樹脂組成物が開示されている。この塗料用樹脂組成物は、アルカリ性無機硬化体の保護という用途に適応し得るものである。しかしこの塗料用樹脂組成物は、基材への付着性、顔料分散性ならびに耐汚染性などの面で不十分である。更に、ビニルエーテル系単量体は、酸性側或はアルカリ性側で重合を試みると、ビニルエーテル系単量体自身が、分解したり副反応を惹起するために、限られたpH領域、具体的には、概ねpH4～8でしか反応ができないという欠点がある。そこで、従来は、pHを調節するために大量のpH緩衝剤を添加しなければならず、その結果として得られた塗膜の耐水性、耐アルカリ性など水が関与する塗膜性能に欠如するという根本的な問題があった。

さらに、特開平2-240154号公報及び特開平2-240155号公報においては、フルオロオレフィンと、オレフィンと、ビニルエステルおよび／またはビニルエーテルと、重合性不飽和酸との組合せによるフルオロオレフィン共重合体水性分散体が常温乾燥用の塗料として適しているとの開示がある。

しかし、これら公報に開示された塗料は、無機質建材からアルカリ物質の浸出防止する能力が充分ではない。しかも、これら公報に開示された内容では、長期間にわたる耐水性、耐アルカリ性に欠如したフッ素樹脂水性分散体しか得られない。

このように、従来の被覆材では、セメントモルタル、セメントコンクリート、セメントアスベストまたは珪酸カルシウム板などのアルカリ性無機質基材の表面から、これらの基材が水と接触した場合、あるいは水和硬化時に、アルカリ性物質が浸出するのを封鎖することができない。さらには、長期の屋外曝露に対する充分なる耐候性をはじめ、耐水性、耐薬品性ならびに耐汚染性などの諸々の皮膜性能に優れるような、有用性の高い被覆用水性樹脂が存在しなかった。

本発明は、アルカリ性無機硬化体中のアルカリ性物質の浸出封鎖能と、耐候性、耐水性、耐薬品性ならびに耐汚染性などに非常に優



れた皮膜を形成できる、極めて有用性の高い、被覆用水性樹脂を提供することを目的にする。

言い替えると、本発明は、アルカリ性無機硬化体の、経時による外観変化も少なく、かつ、かかる基材硬化体の劣化も防止でき、しかも、施工も簡便であって、経済的にも有利であるような、極めて有用なる、被覆用水性樹脂エマルジョンを提供することを目的としている。

#### 発明の開示

そこで、本発明者は上述した如き発明が解決しようとする課題に照準を合わせて、鋭意、検討を重ねた結果、特定の組成のゲル化微粒子状フッ素樹脂の水性分散体をバインダーとする塗装剤を、アルカリ性無機硬化体のトップコートとして塗装せしめた処、それが、経時の外観変化も劣化も、共に少なく、しかも、保護皮膜が前述した如き諸々の性能にも優れるし、さらには、施工も簡便であり、従って、経済的に有利で、極めて有用性の高いものであることが確認されるに及んで、本発明を完成させるに至った。

即ち本発明はフッ素樹脂がゲル化微粒子であり、ゲル化微粒子のゲル化度が20～100重量%であることを特徴とするゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体である。

また、本発明は、水性媒体中で乳化剤の存在下に、フッ素原子を含有する単量体とその他の単量体と、ヘキサジエン、オクタジエン、デカジエン、テトラデカジエン、2-メチルーオクタジエン、デカトリエンより選ばれる1種若しくは2種以上の混合物からなる架橋性単量体及び／又は加水分解性シリル基含有単量体とを重合させて得られるフッ素樹脂を用いたことを特徴とするゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体である。

さらに本発明は、フッ素原子を含有する単量体がフルオロオレフィンであり、その他の単量体が、エチレン、炭素原子数5以上の直

鎖、分岐又は環状アルキル構造を有するカルボン酸のビニルエステル系単量体、酸基含有単量体であることを特徴とするものである。

本発明は、今まで、フルオロオレフィンとの共重合に検討されてきたビニルエーテル系単量体の利用に起因する塗膜性能上の問題点を、特定の単量体組成を採用することにより解決するものである。即ち、本発明の水性分散体は、フルオロオレフィンと特定の架橋性単量体とを重合時に添加して、エマルジョン粒子を内部架橋させて、粒子内部の全部もしくは一部分をゲル化させることにより、一層の塗膜性能上の向上が認められることを見いだして成されたものである。

さらに本発明は、特定の構造のカルボン酸のビニルエステルを使用することにより、長期間にわたる耐水性や耐アルカリ性を満足することが特徴である。

本発明でいうゲル化微粒子とは、重合時に架橋性単量体を必須成分として用いることにより、粒子内部の全部もしくは一部分をゲル化させた粒子のことを指称する。ゲル化度は、概ね20～100重量%、好ましくは、40～100重量%であることが好ましい。ゲル化度とは、本発明のフッ素樹脂水性分散体の固形分を粉末状もしくはフィルム状に乾燥せしめアセトンによる常温での抽出操作を経た残差分の初期量に対する重量分率で示されたものと定義される。

本発明を実施するに当たって使用する単量体の必須成分は、フッ素を含有する単量体と架橋性単量体である。フッ素を含有する単量体とは、重合性二重結合を有し、かつ重合を経た後、そのポリマーの主鎖および／または側鎖部分に少なくとも1個のフッ素原子を有する化合物をいう。フッ素を含有する単量体の具体例としては、フルオロオレフィン、フルオロアルキル基を有するビニルエーテル類、ビニルエステル類、(メタ)アクリル酸エステル類などを挙げることができる。これらの中でも、フルオロオレフィンが特に好ましい。

従って、本発明を実施するに当たって使用する単量体の好適な組

合せは、フルオロオレフィンと、炭素原子数 5 以上の直鎖、分岐又は環状アルキル構造を有するカルボン酸のビニルエステル系単量体と、架橋性単量体との組合せである。特に被覆材用としての好ましい単量体の配合組成は、エチレン 5 ～ 20 重量%（単量体総量基準、液状換算、以下同じ）、フルオロオレフィン 40 ～ 60 重量%、炭素原子数 5 以上の直鎖、分岐又は環状アルキル構造を有するカルボン酸のビニルエステル系単量体 30 ～ 50 重量%、酸基含有単量体 0.5 ～ 3 重量%、架橋性単量体 0.1 ～ 2 重量%である。

フルオロオレフィンの具体例としては、例えばフッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピレン、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピレン、1, 1, 2-トリフルオロプロピレン、3, 3, 3-トリフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、プロモトリフルオロエチレン、1-クロロ-1, 2-ジフルオロエチレン、1, 1-ジクロロ-2, 2-ジフルオロエチレン等が挙げられる。

これらの内、より好ましいものとしてはヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデンから選ばれるフルオロオレフィン類を挙げられる。重合時の反応制御の点を考慮するとクロロトリフルオロエチレンが特に好適である。

炭素原子数 5 以上の直鎖、分岐又は環状アルキル構造を有するカルボン酸のビニルエステルとしては、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、パーサチック酸ビニル（ネオノナン酸ビニル、ネオデカン酸ビニル）、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、p-ト-ブチル安息香酸ビニル、その他「ベオバ」（シェル社製のビニルエステル）等が挙げられる。カルボン酸のビニルエステル系単量体を構成するカルボン酸が、上記のごとく、酸中の炭素原子数が 5 以上の直鎖、分岐または環状のアルキル構造を有するものであると、最終的に得られる塗膜の耐候性等

を高めることができが、この酸中の炭素原子数が6以上であるところの効果はより顕著となる。炭素原子数5以上の直鎖、分岐または環状アルキル構造のカルボン酸のビニルエステル系単量体は、分子構造上バルキーなアルキル基を有するので、最終的に得られる塗膜の撥水性を向上させて、高温の水や塩基性物質によるエステル結合の加水分解を抑制する効果がある。従ってこのような単量体を使用することにより、造膜させた後の長期間にわたる耐沸水性や、高温での耐アルカリ性をより向上できる。一方、炭素数5未満のカルボン酸からなるビニルエステルを用いた場合に得られる塗膜は、耐候性が良好であるものの、長期にわたる耐水性、耐アルカリ性に欠けたものとなる。

酸基含有単量体としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、もしくはシトラコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸のごとき酸無水基含有単量体とグリコールとの付加物のような不飽和基含有ヒドロキシアルキルエステルモノカルボン酸などのカルボキシル基含有単量体若しくはジカルボン酸類が例示できる。これらの内、好ましくはクロトン酸、イタコン酸が共重合性の点から好ましい。

酸基含有単量体を導入する目的は、水性分散体の安定性を向上させるためと、最終的に利用される場面での基材に対する密着性を向上させるためである。

架橋性単量体としては、ヘキサジエン、オクタジエン、デカジエン、テトラデカジエン、2-メチル-オクタジエン、デカトリエン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート等のごとき分子中に重合性不飽和基を2個以上有する単量体類、及びビニルトリエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、

γ-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ-（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、トリス（２-メトキシエトキシ）ビニルシランのごとき加水分解性シリル基含有単量体類が例示できる。

これらの架橋性単量体のなかでも、ヘキサジエン、オクタジエン、デカジエン、テトラデカジエン、２-メチルーオクタジエン、デカトリエンより選ばれる１種若しくは２種以上の混合物及び／又はビニルトリエトキシシラン、γ-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ-（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、トリス（２-メトキシエトキシ）ビニルシランのごとき加水分解性シリル基含有単量体類は、安定な水性分散体を得られる点で好ましい。

架橋性単量体を導入する目的は、耐水性、耐アルカリ性、耐溶剤性などの耐久性を向上させるため、あるいは、低いガラス転移点の重合体で、その重合体から得られる皮膜に靱性を持たせるためである。

これら単量体類は、最終的に得られる共重合体のガラス転移点や、最低造膜温度を考慮して適宜選択され用いられる。

以上が本発明を構成する主要な成分であるが、これらの他、本発明の水性分散体を用いて得られる塗膜の性能を損なわない範囲、具体的には概ね２０重量％を越えない範囲で、その他の単量体を併用したり、あるいはその他の単量体で変性しても差し支えない。

その他の単量体の具体例としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、プロピレン、ブテン-１等のオレフィン類、あるいは、（メタ）アクリル酸の各種誘導体など等が挙げられる。

次に、乳化剤としては、上述した各種単量体を水性媒体中に安定に分散させ、かつ最終の利用態様において皮膜性能を充分に発揮さ

せるために利用されるものである。この乳化剤としては、好ましくは、フッ素原子を含有しないアニオン性乳化剤及び／又はフッ素原子を含有しないノニオン性乳化剤が使用される。具体例としては以下のものが挙げられる。

フッ素原子を含有しないアニオン性乳化剤（反応性乳化剤を含む。）としては、アルキル（ベンゼン）スルホン酸塩、アルキルサルフェート塩、ポリオキシエチレンアルキルフェノールサルフェート塩、スチレンスルホン酸塩、ビニルサルフェート塩及びこれらの誘導体が例示できる。ここで云う塩とは、アルカリ金属の水酸化物による塩、あるいはアンモニア、トリエチルアミンなどの揮発性塩基による塩をさす。これらの内、（置換）アルキル（ベンゼン）スルホン酸塩、ビニルスルホン酸塩より選ばれる１種若しくは２種以上の混合物が好ましい。

フッ素原子を含有しないノニオン性乳化剤（反応性乳化剤を含む。）としては、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン高級脂肪酸エステル、エチレンオキサイドープロピレンオキサイドブロック共重合体、及びこれらの誘導体が例示できる。これらは、１種若しくは２種以上の混合物として用いられる。最終的に得られる皮膜の物性の観点からは、これらの内、ポリオキシエチレン（置換）アルキル（フェニル）エーテルが好ましい。

これら乳化剤の使用量としては、アニオン系とノニオン系乳化剤とを合わせて、単量体総量に対して、０．５～１０重量％の範囲が適当である。

更にこれらと併用して、ポリカルボン酸若しくはスルホン酸塩よりなる水溶性オリゴマーや、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース等の水溶性高分子物質を保護コロイドとして用いることができる。

ここで、「フッ素原子を含有しない」という意味は、次のとおり

である。通常フルオロオレフィンの水性媒体中での重合は、フッ素原子含有乳化剤を利用しておこなわれているが、従来の系では、フッ素原子含有乳化剤を利用しているため、その粒子表面は、比較的低エネルギー表面になっている。そのため、従来技術で得られた分散体を基材に塗布すると基材との付着性が不良になる欠点がある。本発明では、その欠点を克服するために、“フッ素原子を含有しない”乳化剤系での重合が好ましい。但し、パーフルオロオクタン酸塩で代表されるフッ素原子含有乳化剤の併用を妨げるものではない。

本発明のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体は、以上述べた単量体類を、前記乳化剤の存在下、水性媒体中で重合することにより得られる。

その際に用いられる重合開始剤としては、乳化重合に一般的に使用されているものであれば特に限定されない。具体例としては、過酸化水素のごとき水溶性無機過酸化物；過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムのごとき過硫酸塩類；クメンハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシドのごとき有機過酸化物類；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシアノ吉草酸のごときアゾ系開始剤類などがあり、これらを単独若しくは併用して使用される。使用量としては総単量体量に対して、0.1～2重量%が好ましい。尚、これらの重合開始剤と金属イオン及び還元剤との併用による、いわゆるレッドックス重合法によっても良い。

還元剤の具体例としては、ナトリウムビスサルファイト、ナトリウムメタビスサルファイト、ナトリウムピチオサルフェート、ナトリウムヒドロサルフェート、スルホキシル酸ホルムアルデヒドナトリウム、還元糖が挙げられる。また、金属イオンとして一例を挙げれば、硫酸銅、塩化第2鉄、硫酸第2鉄、硝酸銀がある。

さらに、各種の連鎖移動剤も使用できる。

本発明のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体は、水性媒体に、

乳化剤の存在下、単量体類を反応容器中に滴下し、前記重合開始剤の存在下で重合させれば良い。水性媒体としては、イオン交換水が好ましい。単量体類は、各別にそのまま、若しくは乳化した状態で滴下すると良い。また単量体類の滴下は、一括、若しくは分割、或は連続的に行う。望ましい重合条件は、ゲージ圧約  $1 \text{ kg/cm}^2 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、反応温度約  $50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$  である。場合によっては、これ以上の圧力あるいは、これ以下の温度条件でも重合させても差し支えない。総単量体量と水との比率は、最終固形分量が  $1 \sim 60$  重量%、好ましくは  $15 \sim 55$  重量%の範囲になるように設定すべきである。又、乳化重合をするにあたり粒子径を成長もしくは制御させるために、予め水相中にエマルジョン粒子を存在させながら重合させるシード重合法を採用しても良い。

ここで用いる水性媒体は、水（基本的にはイオン交換水）の量が水性媒体全体に対して  $70$  重量%以上であることが望ましい。残りの  $30$  重量%以下は、有機溶剤を併用してもよい。

ここで云う有機溶剤としては、特に限定されるものではなく、汎用の有機溶剤であればいずれのものでも使用できる。その具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアミルケトンの如きケトン系；酢酸エチル、酢酸ブチルの如きエステル系；またはベンゼン、トルエン、キシレンの如き芳香族炭化水素系；ヘキサン、ヘプタンの如き脂肪族炭化水素系；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールの如きアルコール系；四塩化炭素、メチレンジクロリド、ヘキサフルオロイソプロパノールの如きフロン系溶剤を含む含ハロゲン系有機溶剤などの有機溶剤が挙げられる。これらの内、水に対する親和性が大きい、あるいはエチレンやフルオロオレフィン在水性媒体中で溶解する能力が大きい有機溶剤が好適である。即ち、特に好ましい有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、イソプロパノールの如き親水性溶剤や、ヘキサフルオロイソプロパノールの如きフロン系溶



剤などである。

ここで、四塩化炭素、ヘプタン等は、テロゲンとして作用する場合があるので、分子量を調節する際にはその使用量を注意して使用するべきである。

重合反応は、系中のpHが概ね1.0～6.0の範囲で進行させればよい。pHの調節は、磷酸2ナトリウムやボラックスあるいは、炭酸水素ナトリウム、アンモニアなどのpH緩衝剤を用いて調節すればよい。これ以上のpH条件では、前述したように塗膜を形成させた場合、耐水性や耐アルカリ性に欠如した性能を生じさせる。

このようにして本発明のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体を得られるが、反応終了後の系中の状態は、エマルジョン粒子中に未反応のガス状単量体ごく一部残存している状態である。残存している単量体の大部分は、未反応のフルオロオレフィンである。エマルジョン粒子を破壊しないように残存単量体を除去するためには次の操作を行う。即ち、塩基性物質で重合体に転化された酸基含有単量体の酸性基の全部もしくは、一部分を中和した後、未反応の単量体類を除去したり、あるいは反応終了後の系中にシリコン系及び／又は鉱油系化合物を添加した後、未反応の単量体類を除去する。

ここで云う塩基性物質とは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの無機アルカリ金属の水酸化物、あるいはトリエチルアミン等の有機アミン類や、アンモニア等が例示できる。このうち、トリエチルアミン等の有機アミン類や、アンモニアなどの揮発性塩基物質が好ましい。

シリコン系及び／又は鉱油系化合物としては、市販されている公知慣用の水性用消泡剤を利用すればよい。

未反応の単量体を除去する方法としては、室温もしくは100℃以下の加温の条件下、常圧若しくは減圧下で未反応のガス状単量体を除去したり、あるいは、水蒸気蒸留法などを使用することが出来る。このとき窒素ガスなどの不活性ガスを系中にバブリングさせて

未反応のガス状単量体の除去を促進させることもできる。

本発明の方法によって得られるゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体は、架橋性単量体を含有しない状態に換算して、概ね数平均分子量が5000～1000000、重量平均分子量が10000～3000000、かつ最低造膜温度が約10℃～60℃である。またその粒子径は、概ね0.02～0.5ミクロンである。

本発明の方法によって得られるゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体には、酸化チタン、マイカ、タルク、クレー、沈降性硫酸バリウム、シリカ末、炭酸カルシウム、酸化鉄、酸化亜鉛、アルミ末、カーボン等の無機顔料、アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系等の有機顔料、あるいはプラスチック顔料、及びこれらを乳化剤、分散剤などで水中に分散せしめた分散顔料を配合することが可能である。これらは、それぞれの最終目的に応じて選択されて使用される。

又、塗料化に必要な各種添加剤、例えば分散剤、湿潤剤、造膜助剤、増粘剤、チクソ化剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、撥水剤、凍結防止剤、防腐・防ばい剤、消泡剤等は、得られる塗膜の性能を考慮しつつ選択使用される。

而して、ゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体またはこの分散体と顔料等とを含んでなる水性組成物を、前掲された如き各種のアルカリ性無機硬化体に塗布する際の塗布方法は、特に制限はないが、望ましい方法としては刷毛塗り、ローラー塗装、スプレー塗装、ロールコーター塗装、またはシャワリング塗装などを例示できる。

本発明において、上記したアルカリ性無機硬化体とは、たとえば、セメントモルタル、セメントコンクリート、ALC、アスベストコンクリート、木質セメント板、または珪酸カルシウム板などのように、アルカリ物質を水和結晶化せしめることによって調整させる、いわゆる硬化体を指称するものであり、たとえば、コンクリート躯体、壁材または屋根材などとして用いられるものである。

その際、建築現場施工用としては、常用の造膜助剤を添加した状態での最低造膜温度が0℃以下なる塗料の使用が望ましい。この際、塗装法としては、刷毛、ローラーまたはスプレーなどの方法によるのがよい。また瓦の如き屋根材や壁材などにおける、いわゆる工場ライン塗装用としては、一般的に行なわれている加熱強制乾燥法に従い、その乾燥条件に応じた、常用の造膜助剤を添加した状態での最低造膜温度が、概ね、60℃以下、好ましくは、50℃以下なる塗料を選択して用いるのが望ましく、この場合の塗装法としては、ロールコーター、ローラー、スプレーまたはシャワリングなどの方法によるのがよい。

また、アルカリ性無機硬化体の上に、直接ゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体、または該分散体と顔料等とを含んでなる水性組成物を、一度塗りで、または重ね塗りで、塗布してもよいし、あるいは、アクリル系、アクリル-スチレン共重合体系、アクリル-ウレタン併用系、シリコン-アクリル併用系、エポキシ系、ウレタン系またはシリコン系などの、概して耐アルカリ性の良好なるバインダーを含む塗材を下塗りとしたその上にトップコートとして、本発明の分散体または水性組成物を塗装し、こうした塗装システム全体の耐候性などの改善向上化を図るようにしてもよい。

かかる各塗装システムのいずれによった場合においても、ゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体を必須成分とし、あるいは、この分散体と顔料等とを含んでなる水性組成物によって形成する塗膜の乾燥膜厚としては、5μm以上が適切である。

5μm未満の場合には、どうしても、皮膜の長期耐久性などが不十分となり易いからである。

かくして、本発明の水性分散体を用いると、超耐候性をはじめ、耐水性、耐薬品性ならびに耐汚染性などの諸々の皮膜性能にすぐれた、アルカリ性無機硬化体の保護皮膜が形成される。

得られた分散体を含有する組成物で被覆される対象となる基材は、

金属、プラスチック、木材、ガラス、紙、繊維等であっても良い。被覆する方法としては、刷毛塗り、スプレー塗装、ロールあるいはフローコーターによる塗装、さらにはデッピング等の浸漬塗装を採用できる。被覆後、必要に応じて、セッティング時間を経た上で、加熱乾燥させるか、あるいは常温乾燥させることにより皮膜を得ることが出来る。加熱乾燥させる場合には、60～200℃の温度で任意の時間乾燥させればよい。

本発明に従って得られるゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体は、その高度な塗膜の耐候性、耐薬品性、耐汚染性さらには長期間にわたる耐沸水性や高温での耐アルカリ性に優れるという特徴から、外装、内装用の水性塗料組成物、更には、金属、プラスチック、木材、無機基材、紙、繊維等に対する被覆剤、あるいは処理剤として使用することができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を挙げて本発明を説明する。尚、部とあるのは全て重量基準とする。

##### 実施例1（ゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体の合成例）

攪拌装置、窒素導入管、温度計、及び温度調節装置を備えた2リットルのステンレス製耐圧反応容器（オートクレーブ）を窒素ガスで系内を十分に置換し、イオン交換水800g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ20g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル20g、pH緩衝剤としてボラックス10gを加え溶解させる。次いで、ネオノナン酸ビニル400g、クロトン酸15g、デカジエン15g及び、液化捕集したクロロトリフルオロエチレン500gを仕込んだ。次いで、エチレンガスを15kg/cm<sup>2</sup>になるまで圧入した。オートクレーブの内温を80℃になるまで昇温した。この時、反応時の系内圧力がほぼ30kg/cm<sup>2</sup>になるようにエチレンガスの量を調節した。次いで、同温度で、過硫酸カリウム5gを

イオン交換水 200 g に溶解した触媒水溶液を、反応容器中に 3 時間にわたって圧入した。触媒水溶液の添加後も同温度に 10 時間保持し重合反応を進行させた。反応中の pH は 3.5 で進行した。反応中に単量体の消費にともなって系中の圧力が下降していったが、その都度エチレンの導入によって反応系の圧力を 30 kg/cm<sup>2</sup> に保持した。反応終了後、得られた反応液を室温まで冷却した。ついで 14% アンモニア水を pH がほぼ 7.5 になるまで反応液に添加し、さらにシリコン系消泡剤（サンノブコ社製ノブコ 8034 L）の 5% 水分散液 1 g を添加して、よく攪拌した。次いで、未反応のガスを系中から徐々に取り出し系内圧力を常圧まで戻した。次いで、減圧下、分散体中に溶解している未反応のガスを留去した。得られた分散体は、不揮発分が 48.5%、pH 7.2、最低造膜温度が 42℃、平均粒子径が 0.08 ミクロンなる白色の水性分散体であった。以下これを（A-1）と称する。（A-1）を、元素分析、イオンクロマト分析、赤外吸収スペクトル、熱分解ガスクロマトグラフィーにより組成分析したところ、エチレンが 7.4 重量%、フルオロオレフィンが 47.3 重量%、炭素原子数 5 以上の直鎖、分岐または環状のカルボン酸のビニルエステル系単量体が 42.1 重量%、酸基含有単量体が 1.6 重量%、架橋性単量体が 1.6 重量%であり、ゲル化度は 75 重量%であった。

#### 実施例 2（ゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体の合成例）

触媒として、過硫酸カリウムと還元剤を用い、反応温度を 65℃ とし、さらに初期仕込の段階で、0.05% 塩化第 2 鉄水溶液 2 g を添加する他は、実施例 1 と同様に合成した。

過硫酸カリウムは過硫酸カリウム 5 g をイオン交換水 100 g に溶解させて調製した。

また還元剤はスルホキシル酸ホルムアルデヒドナトリウム 5 g をイオン交換水 100 g に溶解させて調製した。

得られた分散体は、不揮発分が 48.0%、pH 7.3、最低造

-17-

膜温度が43℃、平均粒子径が0.08ミクロンの白色の水性分散体であった。以下これを(A-2)と称する。(A-2)を、元素分析、イオンクロマト分析、赤外吸収スペクトル、熱分解ガスクロマトグラフィーによる組成分析に供したところ、エチレンが7.2重量%、フルオロオレフィンが48.5重量%、炭素原子数5以上の直鎖、分岐または環状のカルボン酸のビニルエステル系単量体が41.2重量%、酸基含有単量体が1.5重量%、架橋性単量体が1.6重量%であり、ゲル化度は87重量%であった。

### 実施例3 (ゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体の合成例)

原料組成を以下のようにした以外は、実施例1と同様に合成した。

イオン交換水	800 g
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	20 g
ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル	20 g
磷酸第2ナトリウム	10 g
ネオデカン酸ビニル	340 g
p-tert-ブチル安息香酸ビニル	50 g
ネオノナン酸ビニル	10 g
クロトン酸	15 g
ビニルトリエトキシシラン	15 g
液化捕集したクロロトリフルオロエチレン	500 g
(エチレンガスを15 kg/cm <sup>2</sup> まで圧入し、反応時の系内圧力を30 kg/cm <sup>2</sup> に保持した。)	

また触媒水溶液は以下の配合で調整した。

過硫酸カリウム	5 g
イオン交換水	200 g

得られた分散体は、不揮発分が48%、pH 7.2、最低造膜温度が30℃、平均粒子径が0.09ミクロンの白色の水性分散体であった。以下これを(A-3)と称する。(A-3)を、元素分析、イオンクロマト分析、赤外吸収スペクトル、熱分解ガスクロマトグ

ラフィーにより組成分析したところ、エチレンが5.6重量%、フルオロオレフィンが52.1重量%、炭素原子数5以上の直鎖、分岐または環状のカルボン酸のビニルエステル系単量体が39.2重量%、酸基含有単量体が1.5重量%、架橋性単量体が1.6重量%であり、ゲル化度は63重量%であった。

#### 実施例4（ゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体の合成例）

イオン交換水800gの代わりにイオン交換水770gとヘキサフルオロイソプロパノール30gを使用する以外は、実施例1と同様に合成した。

未反応のガスを留去する際にシリコン系化合物の代わりに鉱油系消泡剤（サンノブコ社製ノブコNDW）を用い、ヘキサフルオロイソプロパノールも除去した。得られた分散体は、不揮発分が50%、pH7.0、最低造膜温度が48℃、平均粒子径が0.15ミクロンの白色の水性分散体であった。以下これを（A-4）と称する。

（A-4）を、元素分析、イオンクロマト分析、赤外吸収スペクトル、熱分解ガスクロマトグラフィーにより組成分析したところ、エチレンが8.2重量%、フルオロオレフィンが51.9重量%、炭素原子数5以上の直鎖、分岐または環状のカルボン酸ビニルエステル系単量体が37重量%、酸基含有単量体が1.5重量%、架橋性単量体が1.4重量%であり、ゲル化度は82重量%であった。

#### 参考例1

実施例1からデカジエンを除く他は、実施例1と同様に調製して架橋剤を含有しない分散体を得た。以下これを（B-1）と称する。

（B-1）を常法に従い塩析して、ポリマー分のみを取り出した。ついで、イオン交換水で、フリーの乳化剤の抽出を行い、ついで乾燥後テトラヒドロフランに溶解させた。得られたサンプルのポリスチレン換算の分子量をゲルろ過クロマトグラフィーにより測定した。得られた結果は、数平均分子量が157000、重量平均分子量478000であった。これは、（A-1）から架橋剤を抜いた

分子量に相当する。またこのもののゲル化度は、ほぼ0重量%だった。

#### 参考例 2

実施例 3 からデカジエンを除く他は、実施例 3 と同様に調製して架橋剤を含有しない分散体を得た。以下これを (B-2) と称する。

(B-2) を常法に従い塩析して、ポリマー分のみを取り出した。ついで、イオン交換水で、フリーの乳化剤の抽出を行い、ついで乾燥後テトラヒドロフランに溶解させた。得られたサンプルのポリスチレン換算の分子量をゲルろ過クロマトグラフィーにより測定した。得られた結果は、数平均分子量が 207000、重量平均分子量 634000 であった。これは、(A-3) から架橋剤を抜いた分子量に相当する。またこのもののゲル化度は、ほぼ0重量%だった。

実施例 5 (本発明の内、炭素原子数 5 未満のカルボン酸のビニルエステル系単量体を用いたゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体の合成例)

攪拌装置、窒素導入管、温度計、及び温度調節装置を備えた 2 リットルのステンレス製耐圧反応容器 (オートクレーブ) を窒素ガスで系内を十分に置換し、イオン交換水の 800 g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダの 20 g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 20 g、pH 緩衝剤としてボラックス 10 g を加え溶解させた。次いで、酢酸ビニル 400 g、クロトン酸 15 g、デカジエン 15 g 及び、液化捕集したクロロトリフルオロエチレン 500 g を仕込んだ。次いで、エチレンガスを  $15 \text{ kg/cm}^2$  になるまで圧入した。オートクレーブの内温を  $80^\circ\text{C}$  になるまで昇温した。この時、反応時の系内圧力がほぼ  $30 \text{ kg/cm}^2$  になるようにエチレンガスを調節した。次いで、同温度で、過硫酸カリウム 5 g をイオン交換水 200 g に溶解した触媒水溶液を、反応容器中に 3 時間にわたって圧入した。触媒水溶液の添加後も同温度に 10 時間保持し重



合反応を進行させた。反応中のpHは3.5で進行した。反応中に単量体の消費にともなって系中の圧力が下降いったが、その都度エチレンの導入によって反応系の圧力を30 kg/cm<sup>2</sup>に保持した。反応終了後、室温まで冷却して14%アンモニア水をpHがほぼ7.5になるまで添加し、さらにシリコン系消泡剤（サンノブコ社製ノブコ8034L）の5%水分散液1gを添加し、よく攪拌した。次いで、未反応のガスを系中から徐々に取り出し系内圧力を常圧まで戻した。次いで、減圧下、分散体中に溶解している未反応のガスを留去した。得られた分散体は、不揮発分が48%、pH7.2、最低造膜温度が42℃、平均粒子径が0.08ミクロンなる白色の水性分散体であった。以下これを（A-5）と称する。（A-5）を、元素分析、イオンクロマト分析、赤外吸収スペクトル、熱分解ガスクロマトグラフィーにより組成分析したところ、エチレンが7.4重量%、フルオロオレフィンが47.3重量%、炭素原子数5未満のカルボン酸のビニルエステル系単量体が42.1重量%、酸基含有単量体が1.6重量%、架橋性単量体が1.6重量%であり、ゲル化度は68重量%だった。

#### 参考例 3

実施例1の反応終了後、室温まで冷却した後に、14%アンモニア水を添加せずに取り出したところエマルジョンの凝集物が多量に発生し、被覆用組成物として利用できなかった。

#### 参考例 4

実施例1の反応終了後、室温まで冷却した後に、シリコン系消泡剤（サンノブコ社製ノブコ8034L）を添加せずに取り出したところエマルジョン粒子中からの発泡が激しく、その結果、エマルジョンの凝集物が多量に発生し、被覆用組成物として利用できなかった。

#### 応用例（水性塗料組成物の配合）

実施例1～5（樹脂番号A-1～A-5）および参考例1～2（

B-1 ~ B-2) で得られた各種フッ素樹脂水性分散液を不揮発分 45% に希釈し、造膜助剤としてテキサノールを各々 2% 添加して、水性組成物を得た。得られた各組成物を、スレート板上に浸漬塗装し、60℃で20分乾燥した。ついで、室温で7日間乾燥させて各種試験を実施した。また、試験⑧の高温、長期間の耐沸水性試験では、基材としてガラス板を用いた。

試験結果を第1表に示す。

第1表中の試験項目と試験結果の表示の基準は、以下の通りである。

① 例番号：相当する実施例、比較例番号を示した。

② 樹脂番号：用いた実施例、比較例番号に相当するフッ素樹脂水性分散液の番号を示した。尚、B-3, B-4 においては、エマルジョンの凝集物が多量に発生し評価に供し得なかった。

③ 耐水性：水道水中に2カ月浸漬後、塗膜の状態を目視判定。外観上異常の無いものを◎、塗膜にふくれ、はがれ、白化が認められるものを×と判定した。

④ 耐アルカリ性： $\text{Ca}(\text{OH})_2$  飽和の 2%  $\text{NaOH}$  水溶液中に2カ月浸漬後、塗膜の状態を目視判定。外観上異常の無いものを◎、塗膜にふくれ、はがれ、白化が認められるものを×と判定した。

⑤ 耐酸性：0.2% の硫酸水溶液中に1カ月浸漬後、塗膜の状態を目視判定。外観上異常の無いものを◎、塗膜にふくれ、はがれ、白化が認められるものを×と判定した。

⑥ 促進耐候性：デューパネル光コントロールウェザーメーターにて3000時間試験後、それぞれの塗膜の外観を目視判定。外観上異常の無いものを◎、塗膜にふくれ、はがれ、白化が認められるものを×と判定した。

⑦ 密着性：基番目密着試験を行い、セロテープ（登録商標）を剝離し塗膜のはがれる程度を目視判定。外観上異常の無いものを◎、塗膜がはがれたものを×と判定した。

⑧ 高温、長期間の耐沸水性試験：プレッシャークッカー試験機を用いて、 $140^{\circ}\text{C}$ 、 $1.8\text{ kg/cm}^2$ の条件で高温の水蒸気に基材を2週間曝露させ外観を目視判定。外観上異常の無いものを◎、塗膜にふくれ、はがれ、白化が認められるものを×と判定した。

本試験は、塗膜の長期間に渡る耐水性、耐沸水性の促進試験に該当する。

⑨ 高温での耐アルカリ性試験： $50^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和の2%  $\text{NaOH}$ 水溶液中に2週間浸漬後、塗膜の状態を目視判定。外観上異常の無いものを◎、塗膜にふくれ、はがれ、白化が認められるものを×と判定した。

本試験は、アルカリ性無機硬化体上に塗布された塗膜の、長期間に渡る耐アルカリ性の促進試験に該当する。

⑩ 耐蒸気養生性：圧力容器に塗板（スレート板）を入れ、 $140^{\circ}\text{C}$ 、 $5\text{ kg/cm}^2$ の高圧蒸気を圧入し、同圧力、同温度で12時間保持した。塗膜表面にスレート板から溶出したカルシウム塩が析出し白化したものを×、部分的に白化が認められるものを△、全く外観に異常の無いものと◎と判定した。

本発明で得られた各種ゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体からなる塗膜は、③～⑦の試験には全て満足する性能を示し、共重合単量体として、炭素原子数5以上の直鎖、分岐又は環状アルキル構造を有するカルボン酸のビニルエステル系単量体を用いた場合には③～⑩の何れの試験に於いても卓越した性能を示した。

#### 産業上の利用可能性

以上のように本発明のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体は、アルカリ性無機硬化体が水、熱と接触した場合とか、当該硬化体の水和時に於ても優れたアルカリ性物質の封止効果があるばかりか、共重合単量体として、炭素原子数5以上の直鎖、分岐又は環状アルキル構造を有するカルボン酸のビニルエステル系単量体を用いた場

合には、更に長期にわたるアルカリ性条件下や高温条件下でも劣化が少なく、長期の屋外暴露に対しても十分な耐候性、耐薬品性、耐汚染性など諸々の皮膜性能に優れた極めて有用性の高い保護皮膜を形成せしめることができる。

第1表

	応用例 1	応用例 2	応用例 3	応用例 4	比較応用 例 1	比較応用 例 2	応用例 5	比較応用 例 3	比較応用 例 4
① 例番号	実施例 1 A-1	実施例 2 A-2	実施例 3 A-3	実施例 4 A-4	参考例 1 B-1	参考例 2 B-2	実施例 5 A-5	参考例 3 B-3	参考例 4 B-4
② 樹脂番号									
③ 耐水性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
④ 耐7%カリ性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
⑤ 耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
⑥ 促進耐候性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
⑦ 密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
⑧ 高耐沸水性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
⑨ 高耐7%カリ性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
⑩ 耐蒸気養生性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
					○ 白化 × 白化 ×	○ 白化 × 白化 ×	○ 白化 × 白化 △	○ 白化 × 白化 △	○ 白化 × 白化 △

## 請求の範囲

1. フッ素樹脂がゲル化微粒子であることを特徴とするゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体。
2. ゲル化微粒子状の樹脂のゲル化度が20～100重量％であることを特徴とする請求項1記載のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体。
3. フッ素樹脂が、水性媒体中で乳化剤の存在下に、フッ素原子を含有する単量体とその他の単量体と、ヘキサジエン、オクタジエン、デカジエン、テトラデカジエン、2-メチル-オクタジエン、デカトリエンより選ばれる1種若しくは2種以上の混合物からなる架橋性単量体とを重合させて得られることを特徴とする請求項1記載のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体。
4. フッ素樹脂が、水性媒体中で乳化剤の存在下に、フッ素原子を含有する単量体とその他の単量体と架橋性単量体として加水分解性シリル基含有単量体とを重合させて得られることを特徴とする請求項1記載のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体。
5. 加水分解性シリル基含有単量体が、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、トリス(2-メトキシエトキシ)ビニルシランより選ばれる1種若しくは2種以上の混合物であることを特徴とする請求項4記載のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体。

6. フッ素原子を含有する単量体がフルオロオレフィンであり、その他の単量体が、エチレン、炭素原子数5以上の直鎖、分岐又は環状アルキル構造を有するカルボン酸のビニルエステル系単量体、酸基含有単量体であることを特徴とする請求項3記載のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体。

7. フッ素原子を含有する単量体がフルオロオレフィンであり、その他の単量体が、エチレン、炭素原子数5以上の直鎖、分岐又は環状アルキル構造を有するカルボン酸のビニルエステル系単量体、酸基含有単量体であることを特徴とする請求項4記載のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体。

8. フルオロオレフィン、エチレン、炭素原子数5以上の直鎖、分岐又は環状アルキル構造を有するカルボン酸のビニルエステル系単量体、酸基含有単量体、架橋性単量体を、それぞれ40～60重量%、5～20重量%、30～50重量%、0.5～3重量%、0.1～2重量%重合させて得られることを特徴とする請求項6または7記載のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体。

9. フルオロオレフィンが、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンより選ばれる1種若しくは2種以上の混合物であることを特徴とする請求項6または7記載のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体。

10. 炭素原子数5以上の直鎖、分岐又は環状アルキル構造を有するカルボン酸のビニルエステル系単量体が、ピバリン酸ビニル、カブロン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニルより選ばれる1

種若しくは2種以上の混合物であることを特徴とする請求項6または7記載のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体。

11. 酸基含有単量体がイタコン酸、クロトン酸より選ばれる1種若しくは2種の混合物であることを特徴とする請求項6または7記載のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体。

12. 乳化剤が、(置換)アルキル(ベンゼン)スルホン酸塩、ビニルスルホン酸塩より選ばれる1種若しくは2種以上の混合物であることを特徴とする請求項3記載のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体。

13. 乳化剤が、ポリオキシエチレン(置換)アルキル(フェニル)エーテルであることを特徴とする請求項3記載のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体。

14. 架橋性単量体を含有しない状態に換算して、ゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体の数平均分子量が5000～1000000、重量平均分子量が10000～3000000であり、かつ最低造膜温度が10℃～60℃であることを特徴とする請求項1記載のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体。

15. フッ素樹脂水性分散体の粒子径が、0.02～0.5ミクロンであることを特徴とする請求項1記載のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体。

16. 水性媒体中で、乳化剤の存在下に、エチレン 5～20重量%と、フルオロオレフィン 40～60重量%と、炭素原子数5以上の直鎖、分岐又は環状アルキル構造を有するカルボン酸のビニル



エステル系単量体 30～50重量%と、酸基含有単量体 0.5～3重量%と、架橋性単量体 0.1～2重量%とを必須成分とする単量体類を重合反応させることを特徴とするゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体の製造方法。

17. ゲル化微粒子状の樹脂のゲル化度が20～100重量%であることを特徴とする請求項16記載のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体の製造方法。

18. 架橋性単量体が、ヘキサジエン、オクタジエン、デカジエン、テトラデカジエン、2-メチルーオクタジエン、デカトリエンより選ばれる1種若しくは2種以上の混合物であることを特徴とする請求項16記載のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体の製造方法。

19. 架橋性単量体が、加水分解性シリル基含有単量体であることを特徴とする請求項16の何れか記載のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体の製造方法。

20. 加水分解性シリル基含有単量体が、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、トリス(2-メトキシエトキシ)ビニルシランより選ばれる1種若しくは2種以上の混合物であることを特徴とする請求項16記載のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体の製造方法。

21. フルオロオレフィンが、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンより選ばれる1種若しく

は 2 種以上の混合物であることを特徴とする請求項 16 記載のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体の製造方法。

22. 炭素原子数 5 以上の直鎖、分岐又は環状アルキル構造を有するカルボン酸のビニルエステル系単量体が、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、シクロヘキサシカルボン酸ビニルより選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の混合物であることを特徴とする請求項 16 記載のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体の製造方法。

23. 酸基含有単量体がイタコン酸、クロトン酸より選ばれる 1 種若しくは 2 種の混合物であることを特徴とする請求項 16 記載のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体の製造方法。

24. 水性媒体が 70 重量%以上の水を含有することを特徴とする請求項 16 記載のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体の製造方法。

25. 水性媒体が 30 重量%以下の有機溶剤を含有することを特徴とする請求項 16 記載のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体の製造方法。

26. 有機溶剤が、フッ素系有機溶剤であることを特徴とする請求項 25 記載のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体の製造方法。

27. 請求項 15 記載の重合反応の際に、ゲージ圧 1 ~ 100 kg / cm<sup>2</sup>、反応温度 50 ~ 150 °C、pH 1.0 ~ 6.0 の条件下で反応を行うことを特徴とする請求項 16 記載のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体の製造方法。

28. 請求項16記載の重合反応の終了後に、未反応の単量体を除去することを特徴とする請求項16記載のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体の製造方法。

29. 未反応の単量体を除去する工程の前に、重合体に転化された酸基含有単量体の酸性基の全部若しくは一部を、揮発性塩基で中和することを特徴とする請求項28記載のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体の製造方法。

30. 未反応の単量体を除去する工程の前に、シリコン系化合物及び／又は鉱油系化合物を添加することを特徴とする請求項28記載のゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体の製造方法。

31. ゲル化微粒子状フッ素樹脂水性分散体を、アルカリ性無機硬化体に塗布することを特徴とするアルカリ性無機硬化体の保護方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP91/01483

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl <sup>5</sup> C08F214/18, 14/18, C08L27/12, C09D127/12, C08F2/22, C08J3/03		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C08F14/18-28, 114/18-28, 214/18-28, C08L27/12-20, C09D127/12-20, C08F2/22-30, C08J3/03	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>		
Category <sup>10</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
Y	JP, A, 62-84137 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), April 17, 1987 (17. 04. 87), Claim & US, A, 4886862	1-31
A	JP, A, 47-10635 (Allied Chemical Corp.), May 27, 1972 (27. 05. 72), Claim & US, A, 3752796	1-31
A	JP, A, 49-51343 (E. I. DuPont de Nemours and Co.), May 18, 1974 (18. 05. 74), Claim & US, A, 3830770	1-31
<p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"G" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
January 27, 1992 (27. 01. 92)		February 25, 1992 (25. 02. 92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
Japanese Patent Office		

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP 91/01483

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC)      Int. Cl. <sup>5</sup> C08F214/18, 14/18, C08L27/12, C09D127/12, C08F2/22, C08J3/03		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	C08F14/18-28, 114/18-28, 214/18-28, C08L27/12-20, C09D127/12-20, C08F2/22-30, C08J3/03	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー ※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
Y	JP, A, 62-84137 (大日本インキ化学工業株式会社), 17. 4月. 1987 (17. 04. 87), 特許請求の範囲 & US, A, 4886862	1-31
A	JP, A, 47-10635 (アライド・ケミカル・コーポレー ション), 27. 5月. 1972 (27. 05. 72), 特許請求の範囲 & US, A, 3752796	1-31
A	JP, A, 49-51343 (イー・アイ・デュボン・デ・ニモア ス・アンド・カンパニー), 18. 5月. 1974 (18. 05. 74), 特許請求の範囲 & US, A, 3830770	1-31
※ 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 27. 01. 92	国際調査報告の発送日 25.02.92	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 池 田 正 人	4 J 7 6 0 2